

GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU SOUFRE DES GITES PLOMBO-ZINCIFERES BELGES¹

par

Serge CAUET², Léon DEJONGHE^{2,3} & René LETOLLE⁴

(2 figures et 1 tableau)

RESUME.- Les soufres d'une série de sulfures provenant de divers gîtes plombo-zincifères belges définissent un domaine de $\delta^{34}\text{S}$ variant de -15 à 15 ‰. Ces soufres peuvent dériver de la réduction de sulfates marins dévono-carbonifères. L'étude des fractionnements isotopiques entre plusieurs sulfures cogénétiques reflète une absence d'équilibre isotopique et ne permet pas de déterminer des températures de formation.

ABSTRACT.- Sulfide sulfurs from Belgian lead-zinc ore deposits have $\delta^{34}\text{S}$ values ranging from -15 to 15 ‰. These sulfide sulfurs may derive from the reduction of Devonian and Carboniferous sea-water sulfates. The study of the isotopic fractionation between different cogenetic sulfides reflects a lack of isotopic equilibrium which does not permit to determine temperatures of deposition.

1. INTRODUCTION

Des mesures de la composition isotopique du S d'une série de sulfures provenant de gîtes plombo-zincifères belges de types différents ont été réalisées dans le but de préciser la source du S et la nature des solutions minéralisatrices. En outre, la perspective de pouvoir déterminer des températures de cristallisation grâce à l'étude des fractionnements isotopiques entre différentes espèces sulfurées d'une même paragenèse a également été prise en considération. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Géologie dynamique de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

- les réactions d'échanges isotopiques où des composés AS et BS se mettent en équilibre $\text{A}^{34}\text{S} + \text{B}^{32}\text{S} \leftrightarrow \text{A}^{32}\text{S} + \text{B}^{34}\text{S}$;
- les différences de cinétique dans les réactions favorisant le déplacement de ^{32}S au détriment de ^{34}S .

Les rapports des deux isotopes les plus abondants (^{34}S et ^{32}S) sont exprimés en termes de $\delta^{34}\text{S}$ relativement à un étalon international qui est la troilite de la météorite de Cañon Diablo pour laquelle $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22.22$.

$$\delta^{34}\text{S} = \left| \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S}) \text{ éch.}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S}) \text{ std.}} - 1 \right| \times 10^3$$

2. LA GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU S : APPROCHE THEORIQUE

Le S possède quatre isotopes de masses 32, 33, 34 et 36 dont les proportions moyennes s'élèvent respectivement à 95.02 %, 0.75 %, 4.22 % et 0.02 %. Sous l'influence de facteurs de natures physico-chimiques, les proportions de ces différents isotopes peuvent varier; il se produit des fractionnements isotopiques qui répondent à plusieurs mécanismes :

¹ Manuscrit reçu le 18 juin 1986.

² Université libre de Bruxelles, Laboratoires associés de Géologie, Pétrologie, Géochronologie, 50 avenue F.D. Roosevelt, B-1050 Bruxelles (Belgique).

³ Service géologique de Belgique, 13, rue Jenner, B-1040 Bruxelles (Belgique).

⁴ Université Pierre et Marie Curie, Département de Géologie dynamique, 4 place Jussieu, tour 26, 4e étage, F-75252 Paris Cedex 05 (France).

Les valeurs positives et négatives de $\delta^{34}\text{S}$ sont respectivement significatives d'un enrichissement ou d'un appauvrissement en ^{34}S relativement au standard.

Dans la nature, les $\delta^{34}\text{S}$ se distribuent au sein d'un large domaine de variation (130 ‰). Les gammes de variations diffèrent cependant fortement selon la nature de la roche support (voir par exemple Pilot, 1974, p. 50) : les roches magmatiques possèdent des $\delta^{34}\text{S}$ proches de 0 ‰. L'évolution de la variation du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates océaniques au cours des temps géologiques a été établie par l'étude des évaporites fossiles : les valeurs s'échelonnent entre +10 et +35 ‰, avec des hausses brutales correspondant à certaines périodes (le Dévonien supérieur, par exemple).

La réduction bactérienne des sulfates en H_2S est une réaction très importante; elle entraîne un fractionnement isotopique tel que le S des sulfures résultants est plus léger que celui des sulfates initiaux. Dans les sédiments marins récents, ce fractionnement se traduit pour les sulfures par des $\delta^{34}\text{S}$ inférieurs de 5 à 25 ‰ en moyenne à ceux des sulfates dont ils dérivent (Schidlowski *et al.*, 1983); des différences plus importantes (jusqu'à 62 ‰ - Hartman & Nielsen, 1969) ont cependant parfois été enregistrées. Ce phénomène de réduction bactérienne et de fractionnement s'observe au cours des temps géologiques : Sangster (1971) a montré que l'évolution des $\delta^{34}\text{S}$ des gisements sulfurés en environnement sédimentaire était parallèle à celle des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates marins avec une dispersion plus forte. Notons également que l'oxydation de sulfures légers aboutit à la formation de sulfates légers.

D'autres phénomènes conditionnent également les $\delta^{34}\text{S}$: Sakai (1957) fut l'un des premiers à mettre en évidence des différences de $\delta^{34}\text{S}$ entre minéraux cogénétiques. Ces différences sont fonction de la température de cristallisation à l'équilibre isotopique. Les Δ ($\delta^{34}\text{S}$) des couples pyrite-galène, sphalérite-galène et pyrite-sphalérite ont été déterminés par Sakai (1968) comme une fonction linéaire de $10^6/T^2$ où T est la température absolue. Ces corrélations ont été confirmées par Grootenboer & Schwarz (1969), Kajiwara & Krouse (1971) ainsi que Czamanske & Rye (1974). Smith *et al.* (1977) ont aussi proposé d'utiliser simultanément les trois couples envisagés dans un diagramme ternaire couplé à une échelle de température.

Sakai (1968) démontra également que les $\delta^{34}\text{S}$ des minéraux dépendaient du chimisme de la solution. Les espèces qui peuvent avoir une influence au sein de la solution sont principalement : H_2S , HS^- , S^{2-} , SO_4^{2-} . L'activité des ions hydrogènes contrôle les proportions relatives de

H_2S , HS^- , et S^{2-} . La fugacité d'oxygène contrôle l'abondance de SO_4^{2-} relativement à H_2S . Une diminution du pH favorise la formation de H_2S et de HS^- qui incorporent préférentiellement le ^{34}S . L'ion sulfure sera par conséquent enrichi en ^{32}S . Une fugacité d'oxygène élevée favorise le SO_4^{2-} qui concentre le ^{34}S et par conséquent l'ion sulfure en ^{32}S . Ohmoto (1972) a traité quantitativement ces relations et y a superposé des champs de stabilité des minéraux. En définitive, les facteurs majeurs qui contrôlent la composition isotopique du S des minéraux cristallisant à partir des fluides hydrothermaux sont :

- la nature de la source du S;
- la température;
- la proportion relative des espèces oxydées et réduites de S, elle-même déterminée par la température, le pH et la fugacité d'oxygène.

3.- BREVE DESCRIPTION DES GITES PLOMBO-ZINCIFERES BELGES

Les gîtes plombo-zincifères belges ont fait l'objet de travaux de synthèse de la part de Lespineux (1905), Timmerhans (1905), Dewez (1947), de magnée (1967), Dimanche *et al.* (1980), Balcon (1981), Dejonghe & Jans (1983) et Dejonghe (1985a, b). Nous effectuerons un résumé succinct de cette question dans le but de situer les gisements étudiés dans ce travail par rapport au cadre métallogénique belge.

La quasi totalité de ces gîtes se rencontre dans les formations carbonatées du Dévonien et du Dinantien. Ils se répartissent au sein de deux districts principaux correspondant d'une part aux synclinoria de Namur et de Verviers et d'autre part au synclinorium de Dinant. Quelques rares gîtes existent également dans les formations détritiques du Dévonien inférieur de l'Ardenne (Longvilly, par exemple).

La plupart sont liés à des failles subverticales, transverses aux plissements varisques. Dans les synclinoria de Namur et de Verviers, qui portent l'essentiel des tonnages exploités dans le passé, ces failles sont abondamment minéralisées au niveau du Dinantien (cas de Vedrin, Schmalgraf, Bleiberg,...). Les filons se raccordent souvent à des amas qui se localisent préférentiellement au sommet des calcaires viséens, sous les ampélites de la base du Namurien. Le minerai présente généralement une structure bréchique à éléments carbonatés plus ou moins silicifiés, cimentés par des sulfures concrétionnés (sphalérite, galène et marcasite, en proportions parfois très variables).

Dans le synclinorium de Dinant, les filons ne sont connus qu'au niveau du Couvinien, du Givetien et surtout du Frasnien (par exemple, Ave-et-Auffe, Beuraing, Revogne, Villers-en-Fagne, Vierves,...).

A côté de ces minéralisations sécantes, on relève également la présence d'autres types de gisements. Dans le synclinorium de Dinant, de nombreuses occurrences de minéralisations disséminées à basse teneur se rencontrent dans les dolomies frasniennes. Dans certaines localités (Solre-St-Géry par exemple), on a repéré des concentrations d'intérêt économique situées à la frontière de faciès dolomitiques et calcaires. Les tonnages exploités n'ont cependant jamais été très élevés. Dans les autres districts, les gisements à affinités sédimentaires sont très rares. Bien que certains (par exemple Membach) possèdent un contrôle stratigraphique net, leur origine syn ou diagénétique reste à démontrer. Toutefois, à Chaudfontaine, dans le synclinorium de Verviers, la nature sédimentaire d'un gisement à Ba, (Zn, Pb), localisé au sommet du Frasnien, a pu être établie sur base d'approches de natures diversifiées (Dejonghe, 1985a).

Le regain d'intérêt manifesté ces dernières années pour les gisements plombo-zincifères belges a débouché sur des études spécifiques de lithogéochimie

- dans le Dinantien : Van Orsmael *et al.* (1980); Swennen & Viaene (1981); Swennen *et al.* (1982a, b);
- dans le Famennien : Dreesen & Thorez (1982);
- dans le Frasnien : de Walque *et al.* (1977); Dejonghe & de Walque (1981); Dejonghe (1985a);
- dans le Givetien : Herbosch *et al.* (1983); Prétat *et al.* (1983);

de géochimie isotopique

- du soufre : Dejonghe *et al.* (1982a); Herbosch *et al.* (1983);
- du plomb : Pasteels *et al.* (1980); Cauet *et al.* (1982); Cauet & Weis (1983a, b); Cauet (1985);

de géochimie des éléments traces

- dans les sulfures : Duchesne *et al.* (1983);

d'inclusions fluides : Smith & Hirst (1974); Dejonghe *et al.* (1982b); Darimont (1983, 1984).

Un modèle de mise en place des gisements plombo-zincifères belges qui tient compte de toutes les contraintes de ces études spécifiques peut être dégagé. En bref, le stock métal semble bien avoir été introduit dans le système au cours de la sédimentation. Lorsque les conditions paléogéographiques, sédimentologiques et phy-

sico-chimiques le permettaient (cas des milieux confinés), le fond géochimique en métaux s'est enrichi et localement des concentrations sédimentaires se sont individualisées (cas de Chaudfontaine). Des mobilisations et des reconcentrations se sont produites au cours de la diagénèse (cas de minéralisations liées aux faciès dolomitiques du Frasnien). Après les plissements et charriages liés à l'orogénèse varisque, des failles transversales sont apparues. Dans la plupart des cas, elles sont liées à la tectonique de block-faulting du graben du Rhin. Ces pièges tectoniques ont été alimentés par lixiviation des formations encaissantes, les métaux des roches, des préconcentrations et des concentrations sédimentaires étant véhiculés par des eaux souterraines dont le chimisme a très probablement été conditionné par la rencontre de niveaux évaporitiques. Enfin, aux diverses périodes d'émersion, des reconcentrations se sont produites dans des pièges karstiques.

4.- LA GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU S DES GITES PLOMBO-ZINCIFERES BELGES : RESULTATS ET DISCUSSION

Les $\delta^{34}\text{S}$ d'une trentaine de sulfures provenant de gîtes belges varient de -15 à +15 ‰. Ceux de pyrites disséminées dans des calcaires givetiens et viséens se chiffrent respectivement à 2.6 ‰ et 7.5 ‰ (tabl. 1, fig. 1).

La majorité des sulfures issus de minéralisations filoniennes montre des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ légèrement positives et proches de 5 ‰. Cependant, aucune corrélation nette entre ces valeurs et d'autres caractéristiques gîtologiques ou géochimiques ne se dégage. De petites différences originelles au niveau des $\delta^{34}\text{S}$ des solutions minéralisatrices sont peut-être masquées par des variations internes à chaque minéralisation liées au fractionnement des isotopes entre différentes espèces sulfurées en fonction de la température, du pH et de la fugacité d'oxygène.

Une étude isotopique du S des sulfures des minéralisations filoniennes allemandes de la zone

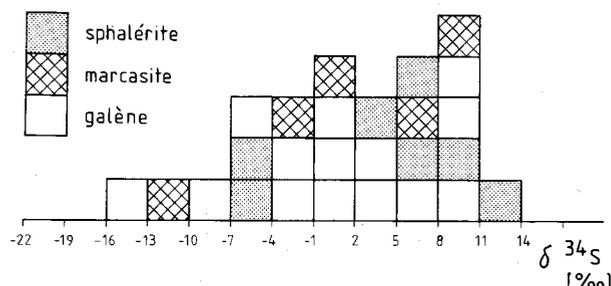


Fig. 1.- Histogramme des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ pour les sulfures des gîtes étudiés.

Tableau 1.- Composition isotopique du S des sulfures de gîtes Zn, Pb. (Ba, F) des environnements carbonatés dévono-carbonifères belges.

$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰/C.D.}$

Sulfure

Lithologies et âges stratigraphiques des encaissements majeurs

Minéralisation Type

Ave-et-Auffe	filonien	calcaire	Givetien supérieur	galène	9.9
Beauraing	filonien	calcaire	Givetien inférieur	galène	7.9
Longvilly	filonien	quartzo-phyllade	Siegenien	galène	- 3.0
Membach	disséminé, amas, dia- génétique ?	dolomie	Givetien supérieur	galène	-14.8
Bleiberg	filonien	schiste calcaire	Namurien Dinantien	galène sphalérite	4.7 5.1
Revogne	filonien	calcaire	Couvinien Givetien	galène	1.6
Schmalgraf	filonien	calcaire	Dinantien	zone interne échantillon galène	10.8 14.7
				sphalérite brune sphalérite jaune	9.4
				zone externe échantillon sphalérite brune sphalérite jaune	- 5.0 - 4.8
Chaudfontaine	sédimentaire	calcaire	Frasnien	galène	- 0.5 - 3.4
				pyrite	0.9 1.7
					- 3.1 1.2
Solre-St-Géry	diagénétique	dolomie	Frasnien	galène	- 9.4
Vedrin	filonien	calcaire dolomie grès schiste	Namurien Dinantien Famennien	filon principal galène sphalérite marcasite	1.4 4.3 7.9
				filon secondaire galène marcasite	8.4 8.2
				brèche marcasite	5.8
Vierves	filonien	calcaire schiste	Couvinien Givetien Frasnien	galène	- 5.8
Villers-en-Fagne	filonien	calcaire	Frasnien	galène	4.4
Pyrite disséminée dans calcaire givetien (Olloy)					2.6
Pyrite disséminée dans calcaire viséen (Visé)					7.4

Aachen-Stolberg a été effectuée par Bayer *et al.* (1970). Ces auteurs publient des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ allant de 0 à + 15 ‰ en excluant quelques termes extrêmes. Ces valeurs sont comparables à celles des sulfures des minéralisations filoniennes belges. Quelques sulfures présentent cependant des valeurs très basses (- 20 ‰) que Bayer *et al.* (1970) expliquent par des adjonctions de S léger intervenant après la formation des minéralisations lors de phases de dissolution et de reprécipitation. Des évidences pétrographiques témoignent de ces phases (Gussone, 1967) mais l'origine du S léger n'est pas définie. Ces valeurs pourraient refléter une origine secondaire liée à la réduction de sulfate léger issu de l'oxydation des sulfures primaires.

Les sulfures des 2 minéralisations liées à des niveaux de dolomie spathique du Givetien et du Frasnien (Membach et Solre-St-Géry) montrent des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ négatives. La galène de Membach est d'ailleurs caractérisée par le $\delta^{34}\text{S}$ le plus faible (- 14.8 ‰) de tous les échantillons analysés. Ces minéralisations ont également des compositions isotopiques du Pb nettement moins radiogéniques que celles des autres minéralisations (Cauet, 1985). Les sulfures de la minéralisation sédimentaire de Chaudfontaine possèdent des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ comprises entre - 3.4 et 1.7 ‰.

Examinons maintenant l'éventualité d'une corrélation entre les compositions isotopiques des sulfures des gisements et celles des sulfates marins contenus dans les formations dévono-carbonifères.

L'évolution du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates marins au cours des temps géologiques est caractérisée par une brusque augmentation au Dévonien moyen et supérieur suivie d'une diminution importante au Carbonifère. Les quelques données relatives à des sulfates de nos régions s'accordent à cette tendance (fig. 2) :

- Eckelmans (1968) trouve pour les anhydrites givetiennes découvertes en sondages (Tournai et Leuze) des $\delta^{34}\text{S}$ compris entre 21.8 et 25.2 ‰.
- Langguth & Nielsen (1980) donnent pour les anhydrites dinantiennes, découvertes dans le sondage de Saint-Ghislain des $\delta^{34}\text{S}$ allant de 12.2 à 15.3 ‰.
- Dejonghe *et al.* (1982a) mentionnent pour les barites du gîte stratiforme de Chaudfontaine des $\delta^{34}\text{S}$ compris entre 26.1 et 30.1 ‰. Ces valeurs s'accordent parfaitement à la courbe de variations des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates marins et constituent un argument de poids en faveur d'une origine sédimentaire pour ce gîte.

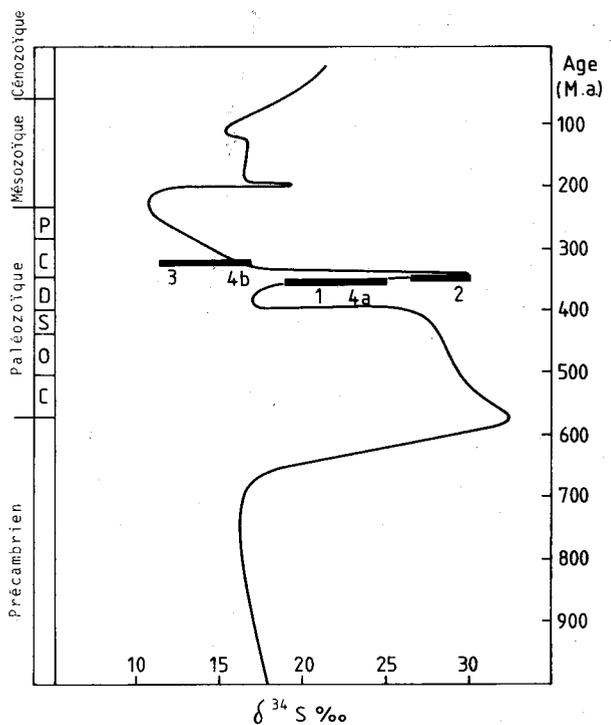


Fig. 2.- $\delta^{34}\text{S}$ de sulfates dévono-carbonifères belges relativement à la courbe d'évolution des sulfates marins

1. Anhydrite, Givetien (Tournai et Leuze) (Eckelmans, 1968)
2. Barite, Frasnien (Chaudfontaine) (Dejonghe *et al.*, 1982)
3. Anhydrite, Dinantien (St-Ghislain) (Langguth & Nielsen, 1980)
4. Anhydrite, Givetien (4a), Dinantien (4b) (Pierre *et al.*, 1984).

- Pierre *et al.* (1984) renseignent pour des anhydrites givetiennes et dinantiennes du Nord de la France et de la Belgique des $\delta^{34}\text{S}$ moyens respectivement égaux à 20.4 et 15.8 ‰.

Par rapport aux $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates marins dévono-carbonifères, les pyrites synsédimentaires et les sulfures des gîtes plombo-zincifères belges possèdent des valeurs nettement inférieures. Il est donc envisageable que le S des sulfures, tant des gisements sédimentaires que des gisements filoniens, puisse dériver de niveaux évaporitiques du Dévonien moyen à supérieur et/ou du Carbonifère inférieur.

A titre comparatif, notons qu'une étude isotopique du S des pyrites du Cambrien du massif de Rocroi (Bonhomme & Létolle, 1975) a mis en évidence des $\delta^{34}\text{S}$ supérieurs à 30 ‰ et donc nettement différents de ceux des pyrites synsédimentaires dévono-carbonifères. Ces valeurs extrêmement élevées sont difficilement conciliables avec la notion de pyrites provenant directement de la réduction de sulfates cambriens. Elles ont été interprétées par Bonhomme & Létolle (1975) comme le résultat d'un enrichissement métamorphique en $\delta^{34}\text{S}$ de résidus sulfurés suivis d'une recristallisation de fractions plus légères.

Par considérations théoriques, Sakai (1968) et Bachinski (1969) prévoient qu'au sein d'une même paragenèse les $\delta^{34}\text{S}$ croissent dans le sens galène, sphalérite, marcasite. Ceci se vérifie généralement dans le cas des gîtes belges (voir tabl. 1). Par ailleurs, on sait que des températures de cristallisation peuvent a priori être déterminées à partir des fractionnements isotopiques entre sulfures cogénétique grâce à la relation $\delta^{34}\text{S} = A \cdot 10^6/T^2$, où A est une constante égale, dans un intervalle de t° variant de 27 à 527°C, à 1.319 pour le couple pyrite-galène, 0.963 pour le couple sphalérite-galène et 0.356 pour le couple sphalérite-pyrite (Sakai, 1968) :

- pour le gîte de Bleiberg, le $\Delta^{34}\text{S}$ (galène-sphalérite) = 0.4 donne une t° aberrante de 1278°C.
- pour le gîte de Vedrin, les $\Delta^{34}\text{S}$ (galène-marcasite) = 6.5, (sphalérite-marcasite) = 3.6 du filon principal donnent des températures respectivement égales à 303°C, 177°C et 41°C qui ne s'accordent pas. Le $\Delta^{34}\text{S}$ (galène-marcasite) = 0.2 du filon secondaire donne une t° de 2295°C également aberrante.
- pour le gîte de Chaudfontaine, en se basant sur un $\delta^{34}\text{S}$ pyrite moyen = 0.07 ‰ et un $\delta^{34}\text{S}$ galène moyen = 1.00 ‰, le $\Delta^{34}\text{S}$ (pyrite-galène) = 0.93 donne une t° aberrante de 918°C (les inclusions fluides de la barite associée renseignent des t° inférieures à 50°C -Dejonghe *et al.*, 1982b).

En définitive, il est impossible d'obtenir des informations sur les t° de cristallisation. L'étude des fractionnements isotopiques entre sulfures d'une même paragenèse reflète donc une absence d'équilibre isotopique. Il s'agit d'un comportement fréquent pour des t° de cristallisation inférieures à environ 250°C (Sakai, 1968).

L'étude de l'évolution des $\delta^{34}\text{S}$ à différents niveaux d'une même minéralisation a été réalisée. Dans le cas du gîte de Vedrin, les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures d'un même élément montrent des variations d'une branche à l'autre du même système filonien. Dans le cas du gisement de Schmalgraf, on constate que les sphalérites beiges et brunes (plus riches en fer) prélevées dans des zones différentes d'un échantillon rubané montrent une diminution de leurs $\delta^{34}\text{S}$ du centre vers l'extérieur. Ces différences témoignent donc de variations des propriétés physico-chimiques des fluides hydrothermaux (voir § 1).

5.- CONCLUSION

L'étude isotopique du S des gîtes plombo-zincifères belges indique que le S des sulfures tant des gisements sédimentaires que des gisements

filoniens peut globalement dériver de la réduction de sulfates marins dévono-carbonifères. Ce résultat conforte donc le modèle métallogénique présenté au § 3. L'étude des fractionnements isotopiques entre plusieurs sulfures d'une même paragenèse reflète cependant une absence d'équilibre isotopique et rend impossible toute détermination de température de formation.

METHODOLOGIE ANALYTIQUE

Les sulfures ont été séparés, débarrassés de leur gangue et finement broyés. La conversion du S des sulfures en SO_2 se fait au moyen d'une ligne d'extraction constituée de diverses tubulures en quartz. Une petite nacelle en molybdène et chargée de la poudre de sulfure est introduite en début de ligne. Après avoir fait le vide dans la ligne, on y introduit O_2 sous une pression de 0.9 bar. Le sulfure et alors grillé à l'aide d'un chalumeau; les gaz non désirés sont transférés et piégés dans un coude plongé dans la carboglace, le SO_2 dans un second coude plongé dans l'air liquide. Ce SO_2 est transféré dans une ampoule porte-échantillon par chauffage du coude à la flamme. L'ampoule chargée du gaz à analyser est adaptée sur un spectromètre de masse à double introduction Micromass 602. Les gaz correspondant au sulfure à analyser et à un sulfure standard sont libérés de leur ampoule dans leur ligne d'introduction. La pression est ajustée dans les lignes; elle doit être identique pour l'échantillon et le standard de façon à ce que les perturbations dans la source soient identiques et n'introduisent pas de fractionnement supplémentaire. Le principe de la mesure est le suivant : deux faisceaux émis d'une ligne d'introduction et correspondant aux masses 66 ($^{34}\text{SO}_2$) et 64 ($^{32}\text{SO}_2$) passent en cage de Faraday et induisent des courants. Le courant correspondant à la masse 66 ($^{34}\text{SO}_2$), après amplification, est injecté aux bornes d'une résistance fixe R1. Si I1 est l'intensité du signal, la différence de potentiel aux bornes de R1 est V1. Le courant correspondant à la masse 64 ($^{32}\text{SO}_2$) après amplification, est injecté aux bornes d'une résistance variable R2. Cette dernière est ajustée de façon à ce que la différence de potentiel V2 soit égale à V1. $V1 = R1I1$; $V2 = R2I2$; $V1 = V2$; $R2 = R1(I1/I2)$ et $I1/I2 = K(66/64)$; R1 étant constant $R2 = K(66/64)$. en procédant de même pour le standard, on peut écrire $R2 \text{ éch.} = K(66/64) \text{ éch.}$ et $R2 \text{ std.} = K(66/64) \text{ std.}$ et par définition $\delta = (R2 \text{ éch.} / R2 \text{ std.} - 1) \cdot 10^3$ mesure l'écart du rapport isotopique de l'échantillon par rapport au standard. Une correction relative à l'oxygène intervenant dans les rapports $^{66}\text{SO}_2 / ^{64}\text{SO}_2$ est effectuée en tenant compte du rapport isotopique moyen $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$. Ces résultats en unité doivent être exprimés par rapport au standard international (S

de la météorite de Cañon Diablo dont le rapport $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ est égal à 22.220) :

soit : X le rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ de l'échantillon
t le rapport du standard de travail
s le rapport du standard international

$$(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})\text{X} = (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})\text{t} (1 + (\text{X}/\text{t})/10^3)$$

$$(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})\text{t} = (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})\text{s} (1 + (\text{t}/\text{s})/10^3)$$

X/t signifie l'écart du standard de travail par rapport au standard international.

t/s signifie l'écart de l'échantillon par rapport au standard international.

D'où l'on tire $\delta\text{X}/\text{s} = \delta\text{X}/\text{t} + \delta\text{t}/\text{s} + 10^{-3} (\delta\text{X}/\text{t}) (\delta\text{t}/\text{s})$.

Les résultats sont donnés à $\pm 0.1 \%$.

BIBLIOGRAPHIE

- BACHINSKI, D.J., 1968.- Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. *Econ. Geol.*, 64 : 56-65.
- BALCON, J., 1981.- Quelques idées sur les minéralisations plombo-zincifères dans les formations carbonatées en Belgique. *Bull. Soc. belge Géol.*, Bruxelles, 90 : 9-61.
- BAYER, H., NIELSEN, H. & SCHACHNER, D., 1970.- Schwefelisotopen Verhältnisse in Sulfiden aus Lagerstätten der Nordeifel im Raum Aachen-Stolberg und Maubach-Mechernich. *N. Jb. Miner. Ab.*, 713 : 251-273.
- BONHOMME, M. & LETOLLE, R., 1975.- Etudes isotopiques du Cambrien du Massif de Rocroi (Ardennes françaises). Datation Rb-Sr du métamorphisme et mesure du rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ de la pyrite. *Sciences géol.*, Strasbourg, 28 (1) : 97-108.
- CAUET, S., 1985.- La géochimie isotopique du Pb des minéralisations et des environnements rocheux hôtes : traceur métallogénique. Application aux gîtes Zn, Pb (Ba, F) des sédiments carbonatés dévono-carbonifères belges. *Université Libre de Bruxelles. Thèse de doctorat en Sciences géologiques et minéralogiques* : 153 p., bibl.
- CAUET, S., WEIS, D. & HERBOSCH, A., 1982.- Genetic study of Belgian lead zinc mineralization in carbonate environments through lead isotopic geochemistry. *Bull. Bur. Rech. géol. min., Orléans*, II (4) : 329-341.
- CAUET, S. & WEIS, D., 1983a.- Modèle génétique et incidence sur la prospection des gîtes Pb-Zn belges en milieux carbonatés. *Bull. Soc. belge Géol.*, Bruxelles, 92 : 77-87.
- CAUET, S. & WEIS, D., 1983b.- Lead isotope study of lead-zinc mineralization and its host sediments, Heure, Belgium : basis for a genetic model. *Econ. geol.*, 78 : 1011-1016.
- CZAMANSKE, G.K. & RYE, R.O., 1974.- Experimentally determined sulfur isotope fractionation between sphalerite and galena in the temperature range 600°C to 175°C. *Econ. Geol.*, 69 : 17-25.
- DARIMONT, A., 1983.- Inclusions Fluides dans les Calcites Associées à la Minéralisation Pb-Zn de Poppelsberg (Est de la Belgique). *Mineral. Deposita*, Berlin, 18 : 379-386.
- DARIMONT, A., 1984.- Etude des inclusions fluides des minéralisations Ba, F (Zn, Pb) du district métallogénique Sud de Belgique. *Bull. Minéral.*, Paris, 107 : 227-232.
- DEJONGHE, L., 1985a.- Contribution à l'étude métallogénique du synclinorium de Verviers (Belgique). *Thèse de doctorat d'Etat ès Sciences Naturelles. Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Mém. Sc. Terre Univ. Curie*, 85-23, 389 p.
- DEJONGHE, L., 1985b.- Mineral deposits of Belgium. *Bull. Soc. belge Géol.*, Bruxelles, 94 : 283-297.
- DEJONGHE, L. & de WALQUE, L., 1981.- Pétrologie et géochimie du filon sulfuré de Heure (Belgique), du chapeau de fer associé et de l'encaissant carbonaté. *Bull. Bur. Rech. géol. min., Orléans*, II (3) : 165-191.
- DEJONGHE, L., RYE, R.O. & CAUET, S., 1982a.- Sulfur Isotopes of Barite and Lead Isotopes of Galena from the Stratiform Deposit in Frasnian Carbonate and Shale Host-Rocks of Chaudfontaine (Province of Liège, Belgium). *Ann. Soc. géol. Belg.*, Liège, 105 : 97-103.
- DEJONGHE, L., GUILHAUMOU, N. & TOURAY, J.C., 1982b.- Les inclusions fluides de la barite du gisement sédimentaire de Chaudfontaine (Province de Liège, Belgique). *Bull. Soc. belge Géol.*, Bruxelles, 91 : 79-89.
- DEJONGHE, L. & JANS, D., 1983.- Les gisements plombo-zincifères de l'Est de la Belgique. *Chron. rech. min.*, 470 : 3-24.
- de MAGNEE, I., 1967.- Contribution à l'étude génétique des gisements belges de plomb, zinc et barytine. *Econ. Geol. Monogr.*, 3 : 255-266.
- de WALQUE, L., DEJONGHE, L., MARTIN, L. & BOUCKAERT, J., 1977.- Etude d'un sondage effectué dans le Frasnien à Netinne au lieu-dit «Le Poteau» (lithologie, macropaléontologie, géochimie, minéralisation). *Prof. Paper Serv. géol. Belgique*, Bruxelles, 144, 1977/7 : 17 p.
- DEWEZ, L., 1947.- Les gisements filoniens de plomb, zinc, cuivre, pyrites. In : Les minerais du sol belge par Dewez, L. & Iespineux, G., *Assoc. Ing. sortis Ecole Liège (A.I.Lg)*, Congrès Liège, 1947 : 75-96.
- DIMANCHE, F., EK, C. & FRENAY, J., 1980.- Minéralisations plombo-zincifères belges. *Minéralogie - Géologie - Minéralurgie. Ann. Soc. géol. Belg.*, Liège, 102 : 47-429.
- DREESSEN, R. & THOREZ, J., 1982.- Upper Devonian sediments in the Ardenno Rhenish area; sedimentology and geochemistry. In : The Pre-Permian around the Brabant Massif. *Public. Natuurhist. Gen. Limburg*, XXXII : 8-15.
- DUCHESNE, J.C., ROUHART, A., SCHOUMAKER, C. & DILLEN, H., 1983.- Thallium, Nickel, Cobalt and Other Trace Elements in Iron Sulfides from Belgian Lead-Zinc Vein Deposits. *Mineral. Deposita*, Berlin, 18 : 303-313.
- ECKELMANS, V., 1968.- Variations du rapport isotopique $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ dans des anhydrites d'évaporites du Dévonien moyen et supérieur de Tournai et de Leuze. *Mém. de lic. en Scienc. chim. Université de Liège*, 45 p.
- GROOTENBOER, J. & SCHWARZ, H.P., 1969.- Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. *Earth Planet. Sci. Letters*, 7 : 162-166.
- GUSSONE, R., 1967.- Mitteilungen über die Blei-Zink-Erzlagerstätten der Umgehung von Aachen-Stolberg (Köln, Der Minister Präsident des Landes Nordrhein Westfalen-Landesamt für Forschung). *Jb. 1967* : 139-157.
- HARTMANN, M. & NIELSEN, H., 1969.- ^{34}S Werte in rezenten Meeressediment und ihre Deutung am Beispiel einiger Sediment-profil aus der Westlichen Ostsee. *Geol. Rundschau*, 58 : 621-655.
- HERBOSCH, A., CAUET, S. & PREAT, A., 1983.- Recherche de métalotectes de nature géochimique pour la prospection des gîtes Pb-Zn belges. Partie I : Géochimie isotopique du Pb et du S. partie II : Sédimentologie et lithogéochimie : exemple du Givetien du bord sud du Synclinorium de Dinant. *Prof. Paper Serv. géol. Belgique*, Bruxelles, 197 1983/2 : 123 p.
- KAJIWARA, Y. & KROUSE, H.R., 1971.- Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Can. J. Earth. Sci.*, 8 : 1397-1408.
- LANGGUTH, H.R. & NIELSEN, H., 1980.- Sulfur isotopes in thermal waters and anhydrites of the Dinantian at the Southern margin of the Brabant Massif Preliminary note. *Meded. rijks geol. Dienst Haarlem* : 32-13, 101-105.
- LESPINEUX, G., 1905.- Etude génétique des gisements miniers des bords de la Meuse et de l'Est de la province de Liège. *Congrès intern. des mines, métallurg., mécan., géol. appl.* Liège, 1er juillet 1905, Section de géologie appliquée, Vaillant-Carmanne, Liège : 53-79.
- OHMOTO, H., 1972.- Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 67 : 551-578.
- PASTEELS, C., NETELS, V., DEJONGHE, L. & DEUTSCH, S., 1980.- La composition isotopique du plomb des gisements belges. Implications sur les plans génétique et économique (note réliminaire). *Bull. Soc. belge Géol.*, Bruxelles, 89 : 123-136.
- PIERRE, C., ROUCHY, J.M., LAUMONDAIS, A. & GROESSENS, E., 1984.- Sédimentologie et Géochimie isotopique (^{18}O , ^{34}S) des sulfates évaporitiques givetiens et dinantiens du Nord de la France et de la Belgique; importance pour la stratigraphie et la reconstitution de paléomilieus de dépôt. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 229, OO (1) : 21-26.
- PILOT, J., 1974.- Les isotopes en géologie (adapté de l'allemand par R. Létolle). *Edit. Doin*, Paris, 176 p.

- SAKAI, H., 1957.- Fractionation of sulfur isotopes in nature. *Geochemica Cosmochem. Acta*, 12 :150-169.
- SAKAI, H., 1968.- Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. J.*, 2 : 29-49.
- SANGSTER, D.F., 1971.- Sulfur isotopes, stratabound sulphide deposits and ancient seas. *Mining Geol.*, Japan, Spec. issue, 3 : 295-299.
- SCHIDLowski, M., HAYES, J.M. & KAPLAN, I.R., 1983.- Isotopic inferences of ancient biochemistries : carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. Earth's earliest Biosphere : its origin and evolution. *J.W. Schopf Ed., Princeton, N.J.*, Princeton University : 149-186.
- SMITH, F.W. & HIRST, D.M., 1974.- Analysis of trace elements and fluid inclusions in fluorite from the Ardennes Massif. *Ann. Soc. géol. Belg.*, Liège, 97 : 281-285.
- SMITH, J.W., DOOLAN, S. & McFARLANE, E.F., 1977.- A sulfur isotope geothermometer for the trisulfide system galena-sphalerite-pyrite. *Chem. Geol.*, 19 : 83-90.
- SWENNEN, R. & VIAENE, W., 1981.- Lithochemie of some carbonate sections of the Dinantian in the Vesdre Region (Belgium). *Bull. Soc. belge Géol.*, Bruxelles, 90 : 65-80.
- SWENNEN, R., VAN ORSMAEL, J., JACOBS, L., Op de BEECK, K., BOUCKAERT, J. & VIAENE, W., 1982a.- Dinantian sedimentation around the Brabant Massif, sedimentology and geochemistry. In : The Pre-Permian around the Brabant Massif. *Publ. Natuurhist. Gen. Limburg*, XXXII : 16-23.
- SWENNEN, R., BOONEN, P. & VIAENE, W., 1982b.- Stratigraphy and lithochemie of the Walhorn section (lower Visean; Vesdre Basin, E-Belgium) and its implications. *Bull. Soc. belge Géol.*, Bruxelles, 91 : 239-258.
- TIMMERHANS, Ch., 1905.- Les gîtes métallifères de la région de Moresnet. *1ère Sess. Congr. intern. Mines, Métal., Géol. appliquée (section Géol. appl.)*, Liège, 2 : 297-324.
- VAN ORSMAEL, J., VIAENE, W. & BOUCKAERT, J., 1980.- Lithochemie of Upper Tournaisian and Lower Visean Carbonate Rocks in the Dinant Basin, Belgium : A preliminary study. *Meded. rijks Dienst, Haarlem*, 32/12 : 96-100.